

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075451 A1(51) 国際特許分類: C07D 319/24, C09K
11/06, H05B 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001079

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-032380 2004 年 2 月 9 日 (09.02.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁
目 2 1 番 1 1 号 Tokyo (JP).

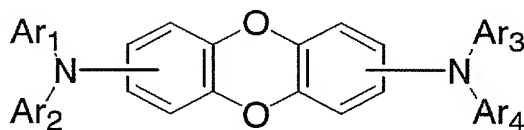
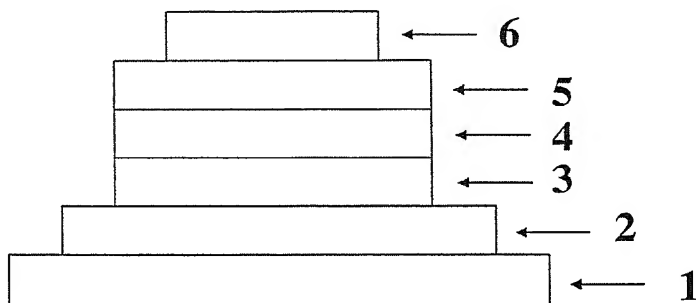
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 甲斐 孝弘 (KAI,
Takahiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区
大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会
社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 関谷 広勝 (SEKIYA,
Hirokatsu) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区
大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 宮崎 浩 (MIYAZAKI,
Hiroshi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大
字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会社
総合研究所内 Fukuoka (JP). 石川 維孝 (ISHIKAWA,
Shigetaka) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区
大字中原先の浜 4 6 番地の 8 0 新日鐵化学株式会
社 総合研究所内 Fukuoka (JP).(74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K
西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: AMINODIBENZODIOXIN DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: アミノジベンゾジオキシン誘導体及びそれを用いた有機電界発光素子



(1)

(57) Abstract: Disclosed is a highly reliable
material for organic electroluminescent devices
which has high luminance and high luminous
efficiency, hardly deteriorates in emission,
and is excellent in use and storage at high
temperatures. Also disclosed is an organic
electroluminescent device using such a material.
The material for organic electroluminescent
devices is a diaminodibenzodioxin derivative
represented by the general formula (1) below,
and it can be included in a light-emitting layer,
hole transport layer or hole injection layer of
an organic electroluminescent device. (1) (In
the formula, Ar₁, Ar₂, Ar₃ and Ar₄ respectively
represent a substituted or unsubstituted aryl
group. Incidentally, Ar₁ and Ar₂ as well as
Ar₃ and Ar₄ may form a nitrogen-containing
heterocyclic ring together with a nitrogen
bonded thereto.)

[続葉有]

WO 2005/075451 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

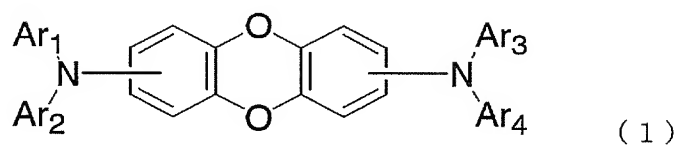
— 国際調査報告書

(57) 要約:

高輝度、高発光効率であり、発光劣化が少なく、かつ高温での使用や保存性に優れた信頼性の高い有機電界発光素子材料及びそれを使用した有機電界発光素子に関する。

有機電界発光素子材料は一般式(1)で表されるジアミノジベンゾジオキシン誘導体であり、これは有機電界発光素子の発光層、正孔輸送層又は正孔注入層に存在させることができる。

【化1】



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は置換又は未置換のアリール基を表し、 Ar_1 と Ar_2 及び Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素と共に含窒素複素環を形成してもよい。)

明 細 書

アミノジベンゾジオキシン誘導体及びそれを用いた有機電界発光素子
技術分野

[0001] 本発明は、新規なアミノジベンゾジオキシン誘導体及びそれを用いた有機電界発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機材料を用いた電界発光素子(以下、有機EL素子という)の開発は、電極からの電荷注入効率向上を目的として電極の種類を最適化し、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発(A ppl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年参照)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用を目指して進められてきた。

[0003] このような有機EL素子の効率を更に改善するため、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層、電子注入層や電子輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。この正孔輸送層は、正孔注入層から注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。

[0004] そして、この正孔輸送層を発光層と正孔注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。同様に、電子輸送層を発光層と電子注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの電子が発光層に注入される。

[0005] こうした構成層の機能にあわせて、これまでに多くの有機材料の開発が進められてきた。しかしながら、これらの有機EL素子は、いまだ満足すべき性能を有しているとは言えない。その大きな原因は、使用材料の耐久性の不足にあり、特に正孔輸送材料

の耐久性が乏しいことが挙げられる。有機EL素子の有機層に結晶粒界などの不均一部分が存在すると、その部分に電界が集中して素子の劣化・破壊につながると考えられている。そのため有機層はアモルファス状態で使用されることが多い。また、有機EL素子は電流注入型素子であり、使用するガラス転移点(以下、T_gという)が低いと、駆動中のジュール熱により有機EL素子が劣化する結果となるので、T_gの高い材料が要求される。同時に、用いられている正孔輸送材料の正孔輸送性を向上させ、素子の発光効率を高める必要がある。

[0006] 本発明に関連する先行文献としては、次の文献がある。

特許文献1:特許第2851185号公報

特許文献2:特開平9-194441号公報

特許文献3:特開平8-100172号公報

特許文献4:特開2002-203685号公報

特許文献5:特開2001-126873号公報

特許文献6:特開2001-39333号公報

特許文献7:特開2001-114735号公報

特許文献8:特開平9-157643号公報

非特許文献1:Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年

非特許文献2:Appl. Phys. Lett., 57巻, 531頁, 1990年

[0007] かかる有機EL素子に使用される正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体を中心にして多種多様の材料が知られているにもかかわらず、実用化に適した材料は少ない。例えば、Appl. Phys. Lett., 57巻, 531頁, 1990年にはN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(以下、TPDと略記する)が報告されているが、この化合物は、熱安定性に乏しく、素子の寿命などに問題があった。

[0008] また、特許第2851185号公報におけるN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(以下、NPDと略記する)、更に特開平9-194441号公報には、NPD誘導体を使用した例が報告されており、いずれも、TPDの特性より向上していることが記載されているが、これらにおいても正孔輸送性及び耐熱性が十分ではなかった。

更に、特開平8-100172号公報、特開2002-203685号公報、特開2001-126873号公報及び特開2001-39333号公報ではビフェニル骨格の改変や、特開2001-114735号公報ではアリアルアミンユニットの多量化や等により、耐熱性の向上を目的とした構造改変が報告されているが、高耐熱性と同時に、薄膜安定性ならびに高発光効率を併せ持つ材料では無かった。

[0009] 上述のように、従来の有機EL素子に用いられる正孔輸送材料等に使用される有機EL材料は、実用上十分な性能を有しておらず、優れた材料を使用することにより、有機EL素子の効率、耐熱性及び寿命を高めることが望まれている。更に、大部分の有機EL素子の発光は、電荷輸送層とは別個に設けられた発光層もしくは電子輸送層から得られることが多く、正孔輸送層から得られるものは少ない。この理由には、同時に使用する電子輸送層との相性の問題もあるが、正孔輸送材料自身の発光色及び発光強度も重要な因子と考えられる。正孔輸送層から発光が取り出せれば、より実用的価値が高くなることが予想されるにも関わらず、そのような材料は少ない。また、そのような材料は、特開平9-157643号公報に記載されている9-アントラニル誘導体に代表されるように、多くの場合で発光波長が長く、短波長の発光が取り出せないなどの問題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

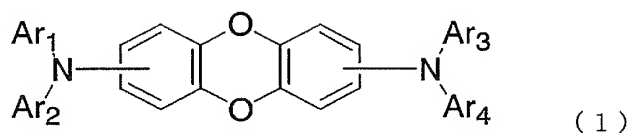
[0010] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高発光効率かつ高耐熱性かつ長寿命な有機電界発光素子、これに好適に用いられる新規な化合物、有機電界発光素子材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、従来技術が抱えている上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のアミノジベンゾジオキシン誘導体を見出すと共に、これを用いることにより高効率、高耐熱、長寿命な有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は、一般式(1)で示されるアミノジベンゾジオキシン誘導体である。

[化1]



式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は、独立に置換若しくは未置換のアリール基を示し、 Ar_1 と Ar_2 、及び Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素と共に含窒素複素環を形成してもよい。

[0013] また、本発明は、基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子であって、有機層の少なくとも1層に前記のアミノジベンゾジオキシン誘導体を含むことを特徴とする有機電界発光素子である。ここで、アミノジベンゾジオキシン誘導体を含む有機層が、発光層、正孔輸送層及び正孔注入層からなる群れから選ばれる少なくとも1つの層であることが望ましい。

[0014] まず、本発明のアミノジベンゾジオキシン誘導体について説明する。

本発明のアミノジベンゾジオキシン誘導体は、一般式(1)で示される。式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表す。ここで、未置換のアリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などの炭素環式芳香族基や、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を意味する。好ましくは、炭素数6～18の炭素環式芳香族基又は炭素数4～17で複素原子1～4の複素環式芳香族基である。アリール基の環数としては1～4、好ましくは1～3であり、縮合しても、していなくてもよい。

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は、さらに好ましくは、それぞれ独立して、未置換の炭素数6～16の炭素環式芳香族基又は炭素数4～14の複素環式芳香族基であるか、又は、アルキル基、アルコキシ基、炭素数4～12のアリール基若しくは炭素数4～12のアリーロキシ基で置換された炭素数6～16の炭素環式芳香族基又は炭素数4～14の複素環式芳香族基である。複素環式芳香族基である場合、複素原子としては、Nの他、S、O等が挙げられ、その数は合計で1～4の範囲が好ましい。また、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 が、それぞれ独立して、未置換の又は低級アルキル基、低級アルコキシ基、炭素数4～10のアリール基若しくは炭素数4～10のアリーロキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基及びフェナントリル基のいずれかであることも好ましい。

また、 Ar_1 と Ar_2 及び Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素と共に含窒素複素環を形成してもよい。この場合、 $-\text{NAr}_1\text{Ar}_2$ 及び $-\text{NAr}_3\text{Ar}_4$ は置換若しくは未置換のN-カルバゾリル基、N-フェノキサジニル基、N-フェノチアジニル基、N- β -カルボリニル基などを表す。

[0015] 未置換型の Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 の具体例として、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、インデニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビフェニレニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネリル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、カルバゾリル基、チアントレニル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、ギサンテニル基、フェノキサチニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、プリニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、フェナントトリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フラザニル基などが挙げられる。好ましくは、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、インデニル基、フルオレニル基、アントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、コロネリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、カルバゾリル基、ピラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピリミジニル基、インドリジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、フェナジニル基などが挙げられ、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基及びフェナントリル基が挙げられる。

[0016] 置換型の Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 の場合の置換基の具体例としては、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基が好ましく例示される。具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、

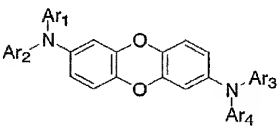

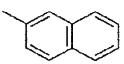

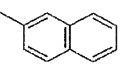

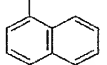

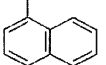

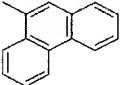

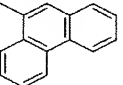

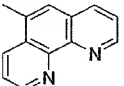

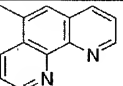

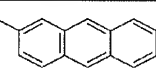

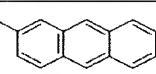

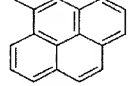

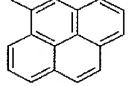
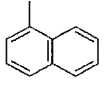
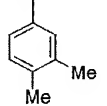
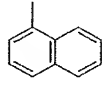
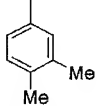
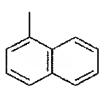
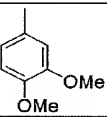
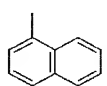
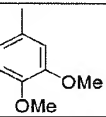
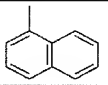
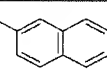
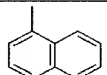
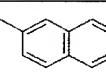
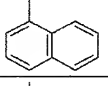
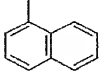
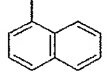
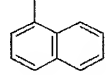
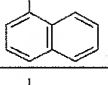
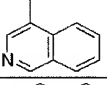
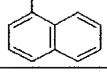
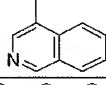
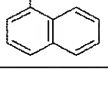
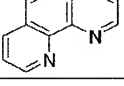
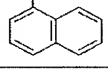
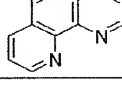
ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基等がある。アラルキル基としては、2-フェニルイソプロピル基、ベンジル基、トリフェニルメチル基等がある。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ステアシルオキシ基等がある。アラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基等がある。アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビフェニレニル基トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネリル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、カルバゾリル基、チアントレニル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、ギサンテニル基、フェノキサチニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、プリニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、フェナントトリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フラザニル基、4-メチルビフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、o-、m-、及びp-メトキシフェニル基、o-、m-、及びp-トリル基、o-、m-、及びp-クメニル基、メシチル基、4-フェノキシフェニル基、5-メチルナフチル基等がある。アリールオキシ基としては上記アリール基のアリールオキシ基等がある。

これら置換基は、隣接した置換基同士で結合して、新たな飽和環若しくは芳香環を形成してもよい。

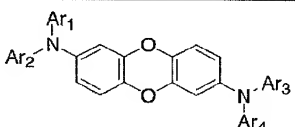
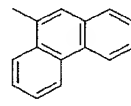
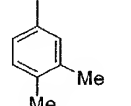
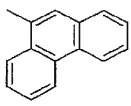
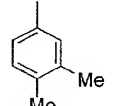
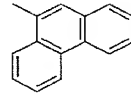
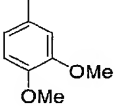
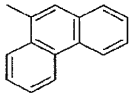
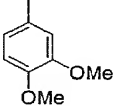
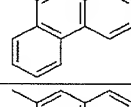
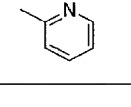
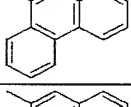
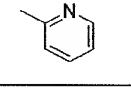
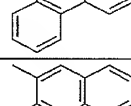
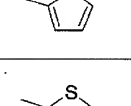
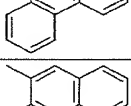
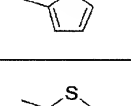
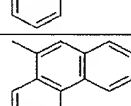
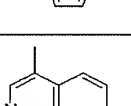
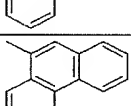
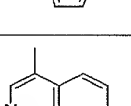
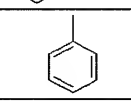
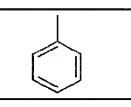
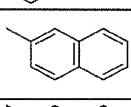
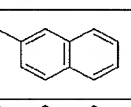
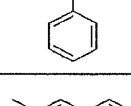
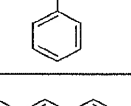
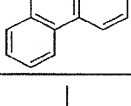
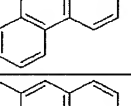
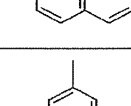
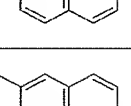
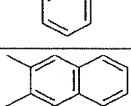
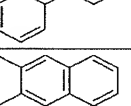
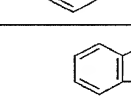
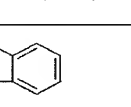
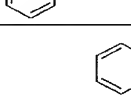
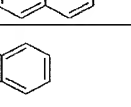
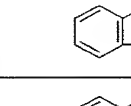
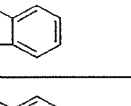
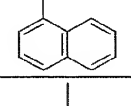
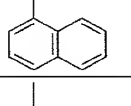
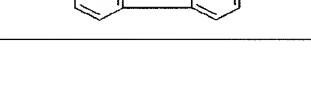
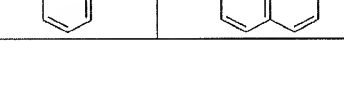






- [0017] 本発明のアミノジベンゾジオキシン誘導体は、ジベンゾジオキシン環に-N(Ar1Ar2)と-N(Ar3Ar4)が置換した構造を有しているが、その置換位置は1,5-位、1,6-位、1,7-位、1,8-位、2,6-位、2,7-位であることができるが、好ましくは2,6-位、1,5-位又は2,7-位であり、より好ましくは2,6-位である。

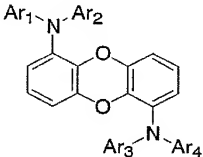

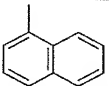

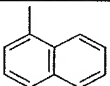

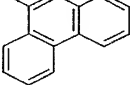

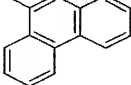
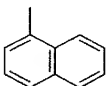
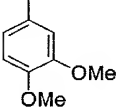
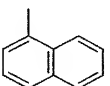
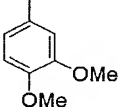
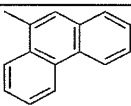

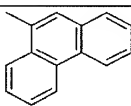

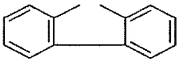
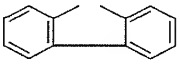
本発明のアミノジベンゾジオキシン誘導体の代表例を、表1～4に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

[0018] [表1]

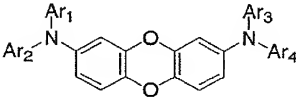

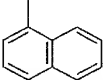

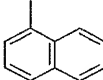

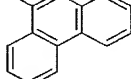

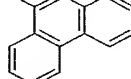
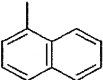
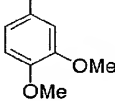
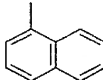
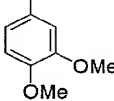
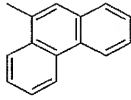

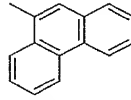

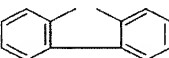
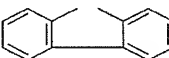
				
化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				

[0019] [表2]

				
化合物 No.	Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				

				
化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
26				
27				
28				
29				
30				

[0021] [表4]

				
化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
31				
32				
33				
34				
35				

[0022] 本発明の化合物は、ジベンゾジオキシン環を有することにより、NPD に代表されるビフェニレン骨格化合物に比べ、分子の剛直性を高めている。このため、ガラス転移点が高く、その結果、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性(耐熱性)及び高温環境下での耐性が向上する。よって有機EL素子の正孔輸送層や発光材料、発光層ホスト材料、発光層ドープ材料、正孔阻止層、電子輸送層として使用した場合、長時間発光させる際にも有利である。

更にジベンゾジオキシン環を基本骨格にもつこれらの化合物は、均質かつ安定なアモルファス状の膜を形成する。このため従来問題となっていたアモルファス膜の不均一化に因る発光効率低下や素子の劣化が抑えられる。

また、上述した耐熱性、薄膜安定性に加え、従来使用されてきた化合物に比べ高い発光効率を示す。

また、一般に、有機EL素子を構成する有機層に用いられる化合物は、他の層に用いられる化合物と励起錯体を形成しない方がよく、本発明のアミノジベンゾジオキシ

ン誘導体は、他の化合物と励起錯体を形成し難いという利点もある。

[0023] 本発明の一般式(1)の化合物の合成法の一つとしては、対応するジアミノジベンゾジオキシン等のジアミノジベンゾジオキシン類と対応するアリールハロゲン化物を、有機溶媒中又は無溶媒で、塩基及び触媒の存在下、窒素雰囲気下、100〜200℃程度の温度で、1〜50時間程度反応させて得ることができる。アリールハロゲン化物のハロゲン原子としては、塩素、臭素、よう素等が挙げられる。使用される塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、ナトリウム tert-ブトキシド、カリウム tert-ブトキシドのような無機塩基、ピリジン、ピコリン、トリエチルアミンのような有機塩基が挙げられる。触媒としては、銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅、硫酸銅等の銅系触媒、又は酢酸パラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムなどのパラジウム源と、トリtert-ブチルホスフィンなどの配位子により形成されるパラジウム錯体系触媒が挙げられる。溶媒は、原料を溶解して、反応を行わせることができるものであればよい。例えば、トルエン、キシレン、テトラリン、キノリン、ニトロベンゼン、ジメチルスルフォキシド、N、N-ジメチルホルムアミド等の溶媒が挙げられる。

[0024] 反応終了後、水を加えて有機層を分離し、これを濃縮し、酢酸エチル等の低沸点溶媒で洗浄し、減圧乾燥することにより、本発明の化合物を得る。本発明の化合物を有機EL材料として使用する場合は、更に昇華精製することが好ましい。

[0025] 次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子の構造としては、各種の様態があるが、基本的には一対の電極(陰極と陽極)間に、上記アミノジベンゾジオキシン誘導体を含有する有機層を挟持した構造である。アミノジベンゾジオキシン誘導体を単独で、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子注入層あるいは電子輸送層として使用可能であり、所望により、上記アミノジベンゾジオキシン誘導体層に他の正孔注入材料、正孔輸送材料、正孔阻止材料、発光材料、電子注入材料あるいは電子輸送材料などを添加することができる。特に、アミノジベンゾジオキシン誘導体を発光層として使用する場合、この発光層に他の発光材料を添加することにより、異なる波長の光を発生させたり、発光効率を向上させることができる。また、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、正孔阻止材料、電子注入材料あるいは電子輸送材料などを、正孔注入層、正

孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子注入層あるいは電子輸送層などとしてアミノジベンゾジオキシン誘導体を含む層に積層することもできる。

[0026] 具体的な構成としては、

- 1) 陽極 / 有機発光層 / 陰極
- 2) 陽極 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 陰極
- 3) 陽極 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 正孔阻止層 / 陰極
- 4) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 陰極
- 5) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 正孔阻止層 / 陰極
- 6) 陽極 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- 7) 陽極 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- 8) 陽極 / 有機発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- 9) 陽極 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極
- 10) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- 11) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 正孔阻止層 / 陰極
- 12) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- 13) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

などの積層構造を挙げることができる。これらの場合、正孔注入層、電子注入層、正孔阻止層は、必ずしも必要ないが、これらの層を設けることにより、発光効率を向上させることができる。

[0027] 本発明の有機EL素子は、上記のいずれの構造であっても、基板に支持されていることが好ましい。

基板としては、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基

板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

[0028] 陽極物質としては、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板に塗布することにより陽極を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5〜1000nm、好ましくは10〜500nm程度である。不透明でよい場合、陽極は基板と同一でもよい。また、更には上記の陽極の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

[0029] 陰極物質としては、前記陽極に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。更に、陰極と電子輸送層の界面に LiF 、 MgF_2 、 Li_2O 等の極薄絶縁膜(0.1〜5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である。陰極の膜厚は通常、陽極と同様である。低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

[0030] 本発明の有機EL素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、正孔

阻止材料、電子注入材料、電子輸送材料などに使用する有機材料としては、好ましくはTgが80℃以上のもの、より好ましくはTgが100℃以上のものである。

[0031] 正孔注入材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

[0032] この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物、ポリアニリン、ポリチオフェン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物が報告されており、これらが可能である。陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上のようにして形成される正孔注入層の膜厚は、通常、3〜100nm、好ましくは5〜50nmである。

[0033] 正孔輸送材料に要求される条件としては、正孔注入層からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。したがって、Tgが90℃以上の材料が望ましい。

このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物、トリフェニルアミンの四量体からなる芳香族アミン化合物、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物等が知られている。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン等の高分子材料が挙げられる。

- [0034] 塗布法により正孔輸送層を設ける場合は、正孔輸送材料を1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極は正孔注入層上に塗布し、乾燥して正孔輸送層を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。
- [0035] 真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板上に正孔輸送層を形成させる。正孔輸送層の膜厚は、通常、5〜300nm、好ましくは10〜100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。
- [0036] 発光材料としては、一重項発光材料及び三重項発光材料が挙げられる。一重項発光材料としては、Alq3及びその誘導体の他に、昼光蛍光材料、蛍光増白材、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いることができる。
- [0037] 具体的には、アントラセン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、キナクドリンなどの多環縮合化合物、クオーターフェニルなどのオリゴフェニレン系化合物、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、1,4-ビス(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン、2,5-ビス(5-ターシャリーブチル-2-ベンズオキサゾリル)チオフェン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、オキシシン誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキソベン

ズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料及びペリレン染料、オキサジン系化合物、スチルベン誘導体、スピロ化合物及びオキサジアゾール系化合物などが好ましい。

[0038] 一方、三重項発光材料としては、白金を中心金属とする金属錯体や、イリジウムを中心金属とする金属錯体などの貴金属錯体などが挙げられる。該金属錯体が発光層中に含有される量は、0.1〜30重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。有機金属錯体が発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。発光層の膜厚は、通常10〜200nm、好ましくは20〜100nmである。

[0039] 正孔阻止材料としては、発光層の陰極側の界面に接するように積層されるが、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

[0040] 電子輸送層は電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層の方向に輸送することができる化合物より形成される。本発明の有機EL素子の電子輸送層に用いる他の電子輸送材料としては、陰極からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

[0041] このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンズチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン、キノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体、2-*t*-ブチル-9,10-N,N'-ジ

シアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層の膜厚は、通常、5〜200nm、好ましくは10〜100nmである。

電子輸送層は、正孔輸送層と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

[0042] 本発明の有機EL素子は、本発明の化合物を有機層中に存在させるものであるが、好ましくは発光層、正孔輸送層又は正孔注入層に存在させることがよい。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]図1は化合物2のIR スペクトルを示す。

[図2]図2は化合物3のIR スペクトルを示す。

[図3]図3は本発明の有機EL素子の一例を示す断面図を示す。

符号の説明

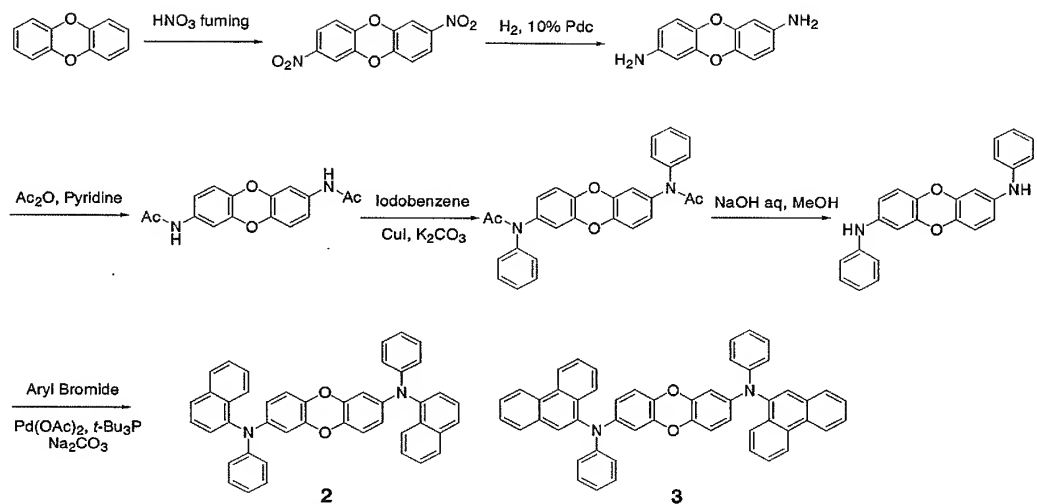
[0044] 1:ガラス基板、 2:陽極(ITO層)、 3:CuPC層、
4:正孔輸送層、 5:発光及び電子輸送層、 6:陰極(LiF/Al)

発明を実施するための最良の形態

[0045] 次に、本発明を、合成例及び実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

以下に示すルートにより化合物2及び化合物3を合成した。化合物番号は表1〜4の番号に対応する。

[0046] [化2]



[0047] 合成例1

2,6-ジニトロジベンゾジオキシンの合成

酢酸 1600 ml にジベンゾジオキシン 60 g (0.326 mol) を加え、室温攪拌下、発煙硝酸 280 ml を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後更に 2 時間攪拌を続け、得られた析出物を濾別回収した。メタノールでリスラリーした後、減圧乾燥により、2,6-ジニトロジベンゾジオキシン 85.7 g (0.313 mol, 収率 96.0 %) を得た。得られた生成物の純度は 96.5 area% (HPLC, 254 nm) であった。

[0048] 合成例2

2,6-ジアミノジベンゾジオキシンの合成

アニソール 1000 ml 及びTHF 1000 ml の混合溶液中に 2,6-ジニトロジベンゾジオキシン 81 g (0.295 mol) 及び10%パラジウムカーボン 25 g を加え、室温攪拌下 8 時間水素ガスを通気した。10%パラジウムカーボンを濾別除去し、更に10%パラジウムカーボンをTHF でリンスした。濾液及びリンス液を混合濃縮した後、減圧乾燥により 2,6-ジアミノジベンゾジオキシン 61.9 g (0.289 mol, 収率98.0 %) を得た。得られた生成物の純度は 94.2 area% (HPLC, 254 nm) であった。

[0049] 合成例3

N,N'-ジアセチル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシンの合成

トルエン 900 ml 及びTHF 900 ml の混合溶液中に 2,6-ジアミノジベンゾジオキシン 50.0 g (0.233 mol) 及びピリジン 55.3 g (0.699 mol)を加え、室温攪拌下、無水酢酸 59.5 g (0.583 mol)を 10 分間かけて滴下した。滴下後一晩攪拌した後析出物を濾別回収した。トルエンでリスラリー (250 ml x 2) した後、減圧乾燥によりN,N'-ジアセチル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン 57.0 g (0.191 mol, 収率82.0 %) を得た。得られた生成物の純度は 99.3 area% (HPLC, 254 nm)であった。

[0050] 合成例4

N,N'-ジアセチル-N,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシンの合成

N,N'-ジアセチル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン 34.3 g (0.115 mol)、ヨードベンゼン 96.4 g (0.576 mol)、ヨウ化銅(I) 48.2 g (0.253 mol)、炭酸カリウム 63.6 g (0.460 mol)、及びキノリン 1500 ml のスラリー溶液を170 °Cで48 時間 加熱攪拌した。室温まで冷却し、塩化メチレン 500 ml 及び水 500 ml を加え、析出物を濾別した。濾液に更に水 500 ml を加え油水分離した。有機層を濃縮後、減圧乾燥により粗生成物 79.4 g を得た。これを精製せずに次の反応に用いた。

[0051] 合成例5

N,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシンの合成

メタノール 500 g、24% 水酸化ナトリウム水溶液 100 g の混合溶液中に合成例4 で得られたジアセトアミド化合物 79.4 g を加え 20 時間加熱還流した。室温まで冷却後、水 1000 ml を加え析出物を濾別回収した。水でリンスした後、減圧乾燥によりN,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン44.3 g を得た。得られた粗生成物をメタノールで加熱リスラリーにより精製した。収量31.8 g (0.087 mol, 収率75.7 %(2steps))、純度 98.4 area% (HPLC, 254 nm)。

実施例

[0052] 実施例1

N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン (化合物2) の合成

酢酸パラジウム(II) 0.161 g (0.715 mmol) のキシレン (20 ml) 溶液中に、トリ tert-ブチルホスフィン 0.58 g (2.86 mmol) を加え、80 °Cで 30 分加熱攪拌した。この溶液を

80 °Cに熱されたN,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン5.24 g (0.0143 mol)、1-ブロモナフタレン 7.41 g (0.0358 mol) 及び tert-ブトキシナトリウム5.77 g (0.06 mol)、のキシレン (260 ml) 溶液中に送液した。その後135 °Cまで昇温し、同温度で4 時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水 200 ml を加えた。油水分離し、水層をトルエン 200 ml で洗浄した後、有機層を混合し、濃縮後減圧乾燥にて粗生成物 9.5 g を得た。酢酸エチルで加熱リソラリー後、減圧乾燥によりN,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン3.40 g (0.0055 mol, 収率38.5 %) を得た。得られた生成物の純度は 98.3 area% (HPLC, 254 nm) であった。更に昇華精製を実施した。

¹H-NMR(溶媒:THF-d8)、¹³C-NMR(溶媒:THF-d8) 及びIRにより構造を確認した。化合物2のIR スペクトルを図1に示す。

[0053] 実施例2

N,N'-ジ(9-フェナントリル)-N,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン (化合物3) の合成

酢酸パラジウム(II) 0.12 g (0.55 mmol) のキシレン (10 ml) 溶液中に、トリ tert-ブチルホスフィン 0.445 g (2.2 mmol) を加え、80 °Cで 30 分加熱攪拌した。この溶液を80 °Cに熱されたN,N'-ジフェニル 2,6-ジアミノジベンゾジオキシン4.03 g (0.011 mol)、9-ブロモフェナントレン 7.07 g (0.0275 mol) 及び tert-ブトキシナトリウム4.44 g (0.0462 mol)のキシレン (200 ml) 溶液中に送液した。その後135 °Cまで昇温し、同温度で3 時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水 150 ml を加え、析出物を濾別除去した。母液を油水分離し、水槽をトルエン 200 ml で洗浄した後、有機層を混合し、濃縮後減圧乾燥にて粗生成物 13.0 g を得た。活性炭で処理した後、酢酸エチル／ヘキサン溶媒で晶析することにより、N,N'-ジ(9-フェナントリル)-N,N'-ジフェニル-2,6-ジアミノジベンゾジオキシン3.85 g (0.00536 mol, 収率48.7 %) を得た。得られた生成物の純度は 98.6 area% (HPLC, 254 nm) であった。更に昇華精製を実施した。

¹H-NMR(溶媒:THF-d8)、¹³C-NMR(溶媒:THF-d8) 及びIRにより構造を確認した。化合物3のIR スペクトルを図2に示す。

[0054] 上記実施例で得られた化合物2、化合物3及び既知の正孔輸送材料であるNPDについて、ガラス転移点を測定した結果を表5に示す。

[0055] [表5]

正孔輸送物質	ガラス転移温度 (℃)
化合物 2	103
化合物 3	149
NPD	98

[0056] 実施例3

図3は、本発明の有機EL素子の一例を示す断面説明図である。この有機EL素子は次のようにして作製した。

抵抗率 $8\sim 10\ \Omega/\square$ 及び電極面積 $2\times 2\text{mm}^2$ の洗浄したITO電極付ガラス基板1上(ジオマテック社製)に、抵抗加熱方式の真空蒸着装置により、蒸着速度をアルバック製の水晶振動子型膜厚コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度 $7\sim 9\times 10^{-5}$ パスカル(Pa)の条件で上記ITO付ガラス基板1のITO層2の上にCuPCを25nmの膜厚で形成し(3層)、その上に、実施例1で得た化合物2を45nmの膜厚で形成し正孔輸送層4を得た。その上へ、真空を破らず同じ真空蒸着装置内で発光材料としてAlq3を膜厚60nmの膜厚で形成して発光層5を得た。更にこの上に、真空条件を維持したままLiFを6オングストローム、Alを170nm蒸着し、陰極6を形成した。

得られた電界発光素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、これらの電界発光素子は表6のような発光特性を有することが確認された。これらの素子すべてから緑色発光が得られた。その発光ピーク波長は500nmであり、Alq3のみからの発光であることが確認された。

[0057] 実施例4

正孔輸送層を形成するために実施例2で得た化合物3を用いた他は、実施例3と同様の方法で、電界発光素子を作成した。表6に発光特性を示す。

[0058] 比較例1

正孔輸送層を形成するためにNPDを用いた他は、実施例3と同様の方法で、電界発光素子を作成した。表6に発光特性を示す。

[0059] [表6]

	正孔輸送物質	電流密度 (mA/cm ²) @1000cd/m ²	電圧 (V) @1000cd/m ²	視感発光 効率 (lm/W) @1000cd/m ²
比較例 1	NPD	30	7.0	1.45
実施例 3	化合物 2	24	8.0	1.70
実施例 4	化合物 3	28	8.4	1.45

[0060] これらの正孔輸送材料の耐久特性について、次の評価を実施した。それぞれの正孔輸送材料のみを実施例3に示した同じ方法にて、ガラス基板上に1000 Åの膜厚で蒸着膜を作成した。その後、温度20℃湿度30%雰囲気下において、蒸着膜を保存し、目視にて薄膜の結晶化する日数を追跡した。その結果を表7に示す。

[0061] [表7]

正孔輸送材料	結晶化した日数
NPD	25
化合物 2	25
化合物 3	100 日後も結晶化せず

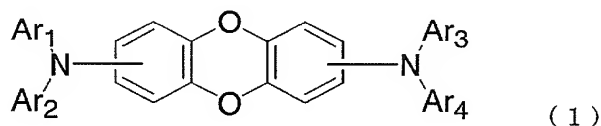
産業上の利用可能性

[0062] 有機電界発光素子の材料として特定のアミノジベンゾジオキシン誘導体を用いることとしたため、高いガラス転移点を有し、高効率な発光特性及び耐久性に優れた有機電界素子を提供することができる。

請求の範囲

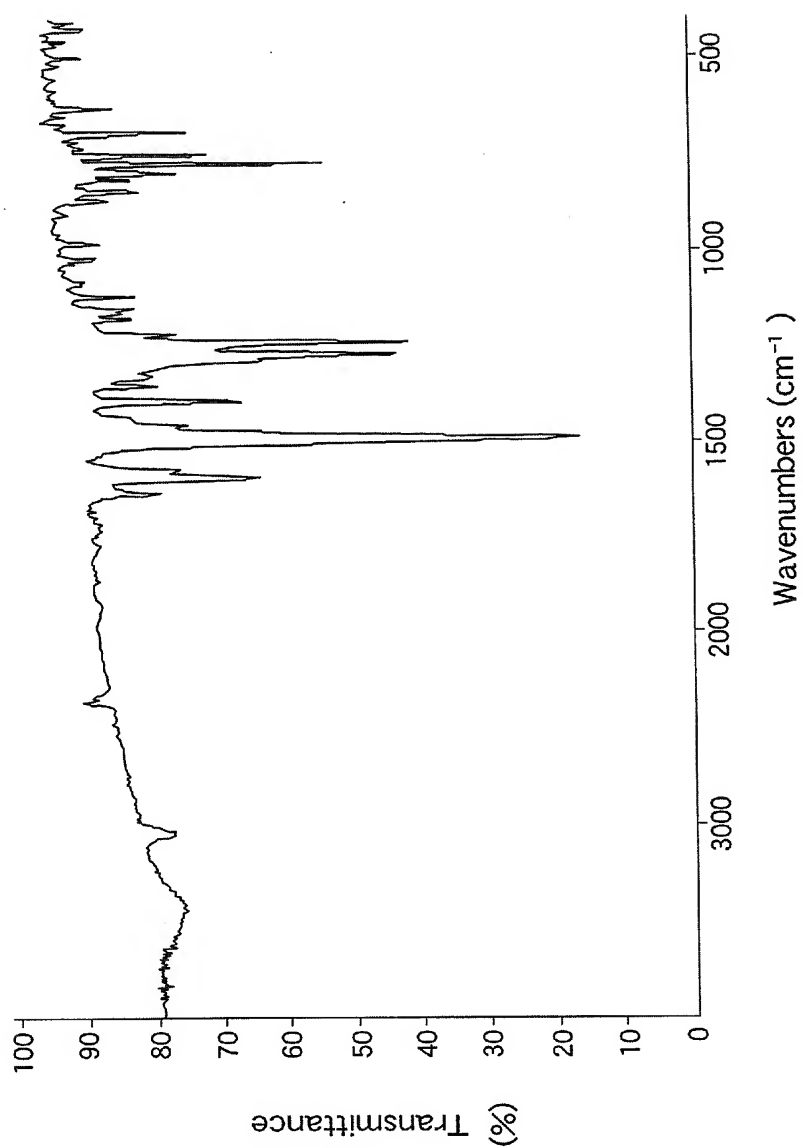
- [1] 一般式(1)で表わされるアミノジベンゾジオキシン誘導体。

[化1]

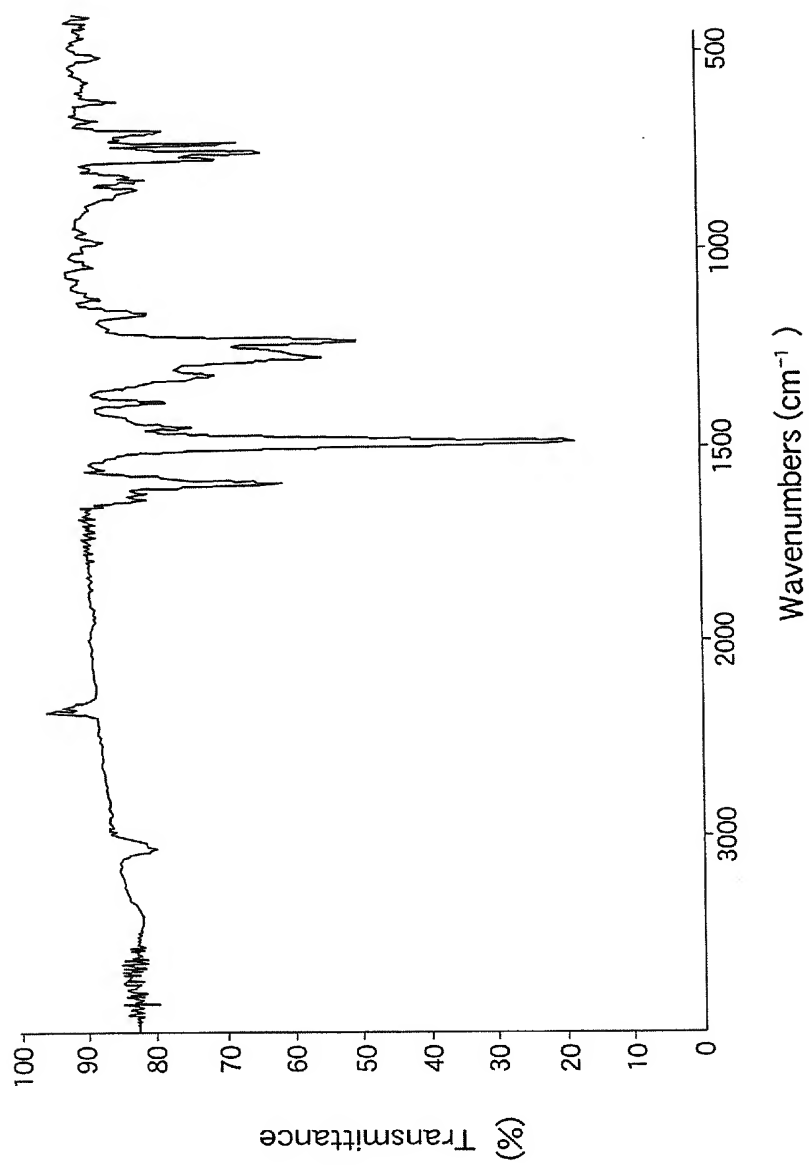


(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は置換又は未置換のアリール基を表し、 Ar_1 と Ar_2 、及び Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素と共に含窒素複素環を形成してもよい。

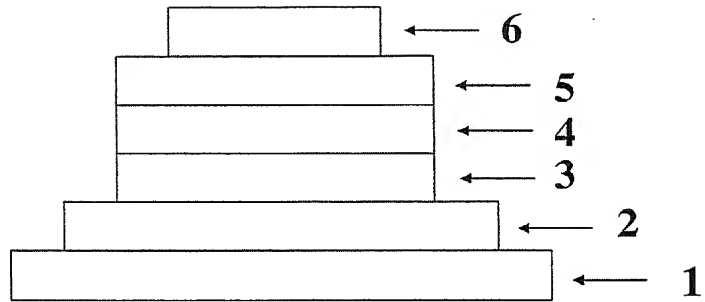
- [2] 一般式(1)において、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 が、それぞれ独立して、未置換、又は低級アルキル基、低級アルコキシ基、炭素数4～10のアリール基若しくは炭素数4～10のアリールオキシ基で置換されたフェニル基、ナフチル基及びフェナントリル基のいずれかである請求項1に記載のアミノジベンゾジオキシン誘導体。
- [3] 基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子であって、有機層の少なくとも1層に請求項1又は2に記載のアミノジベンゾジオキシン誘導体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。
- [4] アミノジベンゾジオキシン誘導体を含有する有機層が、発光層、正孔輸送層及び正孔注入層からなる群れから選ばれる少なくとも1つの層である請求項3記載の有機電界発光素子。

[1]

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D319/24, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D319/24, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KELNHOFER, K. et al., Electroluminescent stilbenoids. Electrochemically generated luminescence in solution and organic light emitting devices on a polymer blend basis, Acta Polymerica, 1997, Vol.48, Nos. 5 to 6, pages 188 to 192; compound OOP	1-4
Y	JP 5-78655 A (NEC Corp.), 30 March, 1993 (30.03.93), Claims; Claim 5 (Family: none)	1-4
Y	JP 5-234681 A (Eastman Kodak Japan Ltd.), 10 September, 1993 (10.09.93), Claim 1; Par. Nos. [0016], [0018], [0020] to [0030] & EP 468528 A1	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April, 2005 (22.04.05)

Date of mailing of the international search report

17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-100172 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claim 1 & EP 650955 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D319/24, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D319/24, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	KELNHOFER, K. et al., Electroluminescent stilbenoids. Electrochemically generated luminescence in solution and organic light emitting devices on a polymer blend basis, Acta Polymerica, 1997, Vol. 48, No. 5-6, p188-192、化合物 OOP 参照	1-4
Y	JP 5-78655 A (日本電気株式会社) 1993. 03. 30, 特許請求の範囲、 請求項 5 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 2005

国際調査報告の発送日

17. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

淵野 留香

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4P

9048

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-234681 A (イーストマン コダック カンパニー) 1993.09.10, 請求項 1, 段落 0016, 0018, 0020-0030 & EP 468528 A1	1-4
Y	JP 8-100172 A (松下電器産業株式会社) 1996.04.16, 請求項 1 & EP 650955 A1	1-4